

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 43/30
C 08 g, 23/02
C 11 d, 1/72

7887

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 o, 5/09
39 b5, 23/02
23 e, 2

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 252 186

Aktenzeichen: P 22 52 186.4

Anmeldetag: 25. Oktober 1972

Offenlegungstag: 16. Mai 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Alkalistabile, oberflächenaktive, schaumdämpfende Mittel (Acetale)

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG. —

72

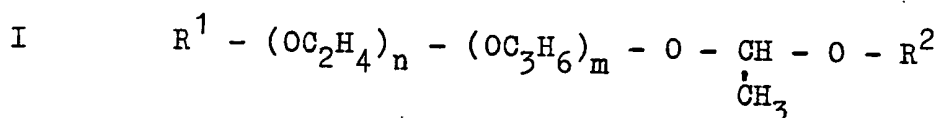
Als Erfinder benannt: Beyer, Karl-Heinz, Dr., 6710 Frankenthal; Wulz, Klaus, Dr.;
Kindscher, Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 2252186

ORIGINAL INSPECTED

Alkalistabile, oberflächenaktive, schaumdämpfende Mittel
(Acetale)

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen ein- oder zweikernigen Alkylarylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette; R^2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls alkylsubstituierten Cyclohexylrest oder einen Rest der Formel $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n - \text{R}^1$, n eine ganze Zahl von 1 bis 30 und m eine ganze Zahl von 5 bis 50 mit der Maßgabe bedeuten, daß das Verhältnis von m zu n mindestens 1 : 1 ist.

Obwohl polyoxalkylierte Phenole und polyoxalkylierte aliphatische Alkohole geeignete nichtionische Tenside darstellen, sind sie zur Verwendung in technischen Reinigerformulierungen nicht geeignet, da in diesen die Anwesenheit alkalischer Stoffe erforderlich ist. Polyoxalkylierte aliphatische Alkohole oder Alkylphenole werden in Gegenwart stark alkalisch reagierender Verbindungen, wie Ätzkali oder Soda, leicht oxydativ abgebaut, was zu Zersetzungen und Verfärbungen führt.

Es ist nun bekannt, daß man die freien endständigen Hydroxylgruppen von polyoxalkylierten Alkoholen oder Phenolen mit reaktiven Gruppen umsetzen kann, um zu stabilen Polyäthern zu gelangen. So ist diese Lehre Gegenstand der Deutschen Offenlegungsschrift 1 520 647, wo polyoxäthylierte Alkohole oder Alkylphenole mit Olefinen so umgesetzt werden, daß die End-

gruppen, d.h. die freien Hydroxylgruppen, verschlossen werden.

In der amerikanischen Patentschrift 2 905 721 werden symmetrische, endgruppenverschlossene Polyglykoläther beschrieben, die durch beidseitige Umsetzung von Polyglykoläthern auf der Basis Äthylenoxid mit höheren Vinyläthern erhalten wurden. Diese Verbindungen werden in dieser Literaturstelle als Rohstoffe für gute schaumarme Reinigungsmittel bezeichnet.

Trotz sehr guter Netzeigenschaften dieser Produkte läßt aber die Schaumdämpfung dieser Mittel noch zu wünschen übrig. Beim automatischen Geschirrspülen wird bei Verwendung zu stark schäumender Waschmittelformulierungen zu wenig Wasser an die zu reinigenden Oberflächen herangeführt und die mechanische Unterstützung der Waschwirkung durch die bewegten Teile der Maschine gehemmt.

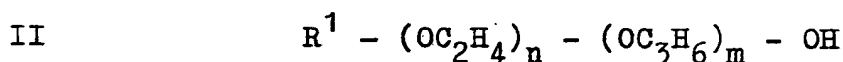
Es ist bekannt, daß neben Verbindungen wie Äthern u.a. auch Acetale und Ketale gegenüber Alkalien äußerst beständig sind. Addiert man an die bekannten, oben aufgeführten polyoxalkylierten Alkohole oder Alkylphenole Vinyläther, so gelangt man unter ganz bestimmten Voraussetzungen zu gemischten und symmetrischen Acetalen dieser polyoxalkylierten Alkohole oder Phenole.

Die Verbindungen der Formel I haben sich nunmehr in überraschender Weise als hervorragend alkalistabile Tenside mit wesentlich besseren schaumdämpfenden Eigenschaften bei gleichbleibend guter Waschkraft und biologischer Abbaubarkeit erwiesen.

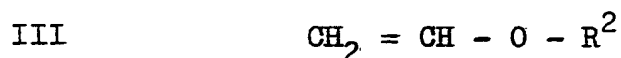
Die ausgezeichnete schaumdämpfende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird nicht zuletzt durch das Verhältnis von Propylenoxid zu Äthylenoxid von mindestens 1 : 1 erzielt, wohingegen gemäß älteren Patentschriften bei derartigen Oxalkylaten stets ein höherer Äthylenoxidanteil gegenüber Propylenoxid (Verhältnis mindestens 3 : 2) angestrebt wurde, um noch einen genügend hohen Anteil an hydrophilen Gruppen im Molekül zu belassen.

2252186

Die Herstellung der neuen Acetale der Formel I ist einfach und wird in der Weise durchgeführt, daß man einen polyoxalkylierten Alkohol der Formel II



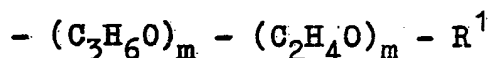
mit einem Vinyläther der Formel III



in Gegenwart von sauren Katalysatoren umgesetzt. In den Formeln II und III bedeuten R^1 , R^2 , n und m dasselbe wie in Formel I.

Als Katalysatoren eignen sich besonders Lewis-Säuren wie BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 oder Mineralsäuren wie HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 oder HClO_4 . Auch starke organische Säuren, wie Methansulfonsäure, Propansulfonsäure, Trinitrobenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Trifluoressigsäure katalysieren die Umsetzung der polyoxalkylierten Alkohole oder Phenole mit Vinyläthern sehr gut.

Die Reaktion kann zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt werden. Wenn man Temperaturen von $<30^\circ\text{C}$ wählt, entstehen im allgemeinen Verbindungen der Formel I, in der R^2 für Alkylreste oder Cycloalkylreste der angegebenen Definition, wohingegen sich bei Temperaturen über 30°C mit steigenden Temperaturen solche Verbindungen bilden, bei denen R^2 für den Rest



steht. Wenn man Verbindungen mit niedrigerem Trübungspunkt anstrebt, arbeitet man zweckmäßig bei den höheren Temperaturen.

Vorzugsweise arbeitet man jedoch bei den niedrigeren Temperaturen, da daraus die anwendungstechnisch günstigsten Verbindungen resultieren.

Als Ausgangsstoffe kommen langkettige Alkohole mit 7 bis 22

Kohlenstoffatomen in Betracht. Dies können gesättigt oder ungesättigt und unverzweigt oder verzweigt sein und umfassen sämtliche Alkohole der genannten Kohlenstoffzahl n oder deren Mischungen. Vorzugsweise verwendet man Alkoholgemische, wie sie aus Ziegler- oder Crack-Olefinen durch Oxosynthese erhältlich sind. Besonders bevorzugte Alkoholschnitte sind beispielsweise der C_{12} - C_{15} - oder der C_{14} - C_{16} -Schnitt.

Weitere Ausgangsprodukte sind die bekannten isomeren Alkylphenole oder Alkylnaphtole, wobei die Alkylreste 8 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten. Hier sind im Sinne der Erfindung Ausgangsstoffe wie Octylphenol oder Nonylphenol von besonderer Bedeutung.

Die genannten Stoffe, vorzugsweise die C_9 bis C_{16} -Alkoholschnitte, werden zunächst mit 1 bis 30 Mol, vorzugsweise 5 bis 20 Mol Äthylenoxid umgesetzt und anschließend oxpropyliert, wobei Propylenoxid in einem Umfang angewandt wird, daß das Molverhältnis von Propylenoxid zu Äthylenoxid mindestens 1 : 1, vorzugsweise jedoch 1,1 : 1 bis 6 : 1 ist. Zweckmäßigerweise verwendet man 5 bis 50 Mol Propylenoxid, vorzugsweise 10 bis 25 Mol.

Die Oxäthylierung bzw. die anschließende Oxpropylierung geschieht nach altbekannten Methoden in Anwesenheit alkalischer Katalysatoren, wie KOH oder NaOH, wobei die Anlagerung von Äthylenoxid bei Temperaturen von beispielsweise 130 bis 160°C und Drucken von 0 bis 5 atü erfolgt und die Oxpropylierung beispielsweise bei Temperaturen von 110 bis 130°C und Drucken von 0 bis 10 atü.

Anschließend werden die polyoxalkylierten Alkohole oder Phenol obiger Definition unter Verwendung von geringen Mengen starker anorganischer oder organischer Säuren oder Lewis-Säuren als Katalysatoren mit einem Vinyläther der Formel III zu Verbindungen der Formel I umgesetzt. Um die Umsetzung möglichst quantitativ ablaufen zu lassen, verwendet man zweckmäßig jeweils 2 bis 3 Mol des Vinyläthers der Formel III pro freie Hydroxylgruppe.

In der Formel I und III ist R^2 vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein gegebenenfalls alkylsubstituierter Cyclohexylrest, wobei vor allem 2-Methyl- und 2-Äthylreste als Alkylsubstituenten in Betracht kommen. Bevorzugte Vinyläther der Formel III, die im erfindungsgemäßen Sinne zur Herstellung der Verbindungen der Formel I verwendet werden, sind beispielsweise Methylvinyläther, Äthylvinyläther, Isopropylvinyläther, n- und iso-Butylvinyläther sowie 2 Methylcyclohexylvinyläther.

Die Addition der Vinyläther soll bei den oben genannten Temperaturen erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich als Formulierungen mit festem Natriumhydroxid oder Natriummetasilikat und Tripolyphosphat u.a. in hervorragendem Maße als schaumarme, alkali-stabile Industriereinigungsmittel für feste Oberflächen aller Art, beispielsweise als Metallreiniger vor dem Plattieren, Fertigen und Verarbeiten oder auch als Reiniger in automatischen Geschirr- und Flaschenpülmaschinen. Waschmittelformulierungen dieser Art enthalten beispielsweise neben 2 bis 5 Teilen dieser neuen Tenside noch 75 Teile festes Natriumhydroxid neben 25 Teilen Natriummetasilikat oder neben 50 Teilen Natriumhydroxid je 25 Teile Natrium-Tripolyphosphat und Natriummetasilikate als waschaktive Füllsubstanzen.

Dabei tritt bei diesen Formulierungen auch bei längerem Stehen keine Verfärbung und Abbau der oberflächenaktiven Verbindungen auf, was leicht durch ein schlechteres Schaumverhalten beobachtet werden kann.

In anderen Mischungen eignen sich die erfindungsgemäßen Substanzen aber auch als Netz- oder Reinigungsmittel für die Behandlung von Textilien und die Reinigung nicht poröser Oberflächen aller Art.

Die so erhaltenen Produkte erwiesen sich als hervorragend wirksame Reinigertenside mit gut r Oberflächen- und Grenzflächenaktivität, bei niedrigem Schaumvermögen. Die gleichzeitig gegebene sehr gute Alkalistabilität erwies sich an der guten Farbstabilität im Kontakt mit starkem Alkali bei normalen und erhöhten Temperaturen über längere Zeiträume. Unter diesen chemischen und thermischen Beanspruchungen blieben auch die grenzflächenaktiven Funktionen meßbar in Form der Oberflächenspannung, Netzwirkung und Schaumarmut praktisch unverändert.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung hinsichtlich der Herstellung der Verbindungen und hinsichtlich ihrer Verwendung als Reinigungsmittel für feste Oberflächen. Die darin angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Zu einer auf etwa 10°C gekühlten Mischung aus 400 Teilen eines Umsetzungsproduktes eines C₁₂-C₁₅-Oxoalkoholgemisches mit 5 Mol Äthylenoxid und 15 Mol Propylenoxid und 72 Teilen Äthylvinyläther werden 3 bis 4 Teile einer 5 bis 10 %igen Lösung von Bortufluoridätherat in Diäthyläther getropft. Man hält durch weitere Kühlung die Reaktionsmischung unter Rühren auf 5 bis 15°C. Nach 2 bis 3 Stunden läßt man die Temperatur langsam auf Raumtemperatur ansteigen und rührt dann noch 1 bis 2 Stunden nach.

Den Katalysator entfernt man anschließend, indem man 30 Min. mit 2 Teilen Natriumcarbonat rührt. Nach Abfiltrieren werden der überschüssige Äthylvinyläther, eventuell mitentstandenes Acetaldehyddiäthylacetal, sowie andere flüchtige Bestandteile im Vakuum unter gelindem Erwärmen auf ca. 40°C unter Rühren abgezogen. Man erhält in 96 bis 99 %iger Ausbeute ein wasserklares helles Produkt.

Das entstandene Tensid, in G misch aus symmetrischem und unsymmetrischem Acetal des Acetaldehyds mit polyoxalkylierter C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol und Äthanol, ist äußerst schaumarm und b -

sitzt bei extremer Alkalistabilität sehr gute Netzeigenschaften (siehe Tabelle).

In ähnlicher Weise wurden folgende in Tabelle I aufgeführten Verbindungen hergestellt, die anschließend anwendungstechnisch geprüft wurden.

Für die Prüfung der Alkalistabilität wurden 3 verschiedene Proben herangezogen, um das Verhalten unter verschiedenen Bedingungen zu beurteilen:

Versuch 1: In einer flachen Porzellanschale von ca. 15 cm Durchmesser werden 45,00 g Natriummetasilikat-Pentahydrat in dünner, gleichmäßiger Schicht ausgebreitet. Die Schale wird auf eine auf 0,01 g genau wiegende Laborwaage gestellt. Sodann werden mittels einer Sprühhvorrichtung 5,00 g von dem zu prüfenden Tensid möglichst gleichmäßig auf die Oberfläche des Pulvers aufgedüst. Anschließend sehr sorgfältig mit einem Spatel ohne Substanzverlust untergemischt und noch nach quantitativer Überführung in einen Mörtser mit dem Pistill stark verrieben, um weitgehende Homogenität der Mischung zu erreichen.

Von dieser Mischung wird ein gewichtsmäßig genau aliquoter Teil, z.B. die Hälfte, in eine Petrischale von 10 cm Durchmesser eingewogen und darin in dünner Schicht gleichmäßig verteilt. Dieser Anteil wird als Portion A bezeichnet und während 40 Tagen bei 60°C in einem Wärmeschrank in normaler Atmosphäre gelagert. Alle 3 bis 5 Tage wird die Probe herausgenommen und visuell auf Farbveränderungen abgemustert. Der aliquote Rest der Gesamtmischung, genannt Portion B, wird für die Messung des Anfangswertes der Oberflächenspannung (10 g/l dest. Wasser, 20°C, Tensiometer nach Lecomte de Nouy), für die Anfangsmessung des Schaumvolumens, nach DIN 53 902, Blatt 1 (25°C, 20 g/l dest. Wasser), sowie für die Lagerprobe bei Raumtemperatur in normaler Laboratmosphäre auf Farbstabilität herangezogen (40 Tage Lag zeit). Die visuelle Abmusterung auf etwaige Farbänderungen erfolgt im gleichen Takt wie bei Portion A (S.O.).

Die Endproben hinsichtlich Oberflächenspannung und Schaumvolumen werden nach 40 Tagen aus Portion A entnommen. Dabei muß zunächst das nun vorliegende Gewicht von Portion A genau festgestellt werden, damit für die Oberflächenspannungsmessung der aliquote Gewichtsanteil entnommen werden kann, der zu Beginn der Lagerzeit 1,00 g entsprochen hat, wenn z.B. 100 g einer 10 g/l-Lösung angesetzt werden sollen. Dasselbe gilt für die Herstellung der 20 g/l-Lösung für die Schaumprüfung.

Versuch 2: 50 g 50 %ige Natronlauge werden in einem Becherglas mit 0,5 g des zu prüfenden Tensids intensiv verrührt und anschließend in ein Reagensglas überführt. Dieses wird ohne verschlossen zu werden 50 Tage in einem Wärmeschrank auf 60°C gehalten. Das Tensid setzt in der Wärme als separate Schicht an der Flüssigkeitsoberfläche ab. Beobachtet wird in gleichmäßigen Zeitabständen von 3 bis 5 Tagen auf Farbveränderung sowohl in der oberen organischen als auch in der unteren wäßrig-alkalischen Phase.

Versuch 3: 10 g Natriumhydroxid-Plättchen werden bei Raumtemperatur in einem Reagensglas mit 20 g Tensid übergossen. Die Mischung bleibt offen bei Raumtemperatur in der normalen Laboratmosphäre 12 Tage stehen. Man beobachtet in gleichen Zeitabständen, z.B. jeden 2. Tag, Farbveränderungen sowohl in der oberen organischen Flüssigschicht als auch in den Grenzflächen der Natriumhydroxid-Plättchen.

Bei Produkten gemäß Beispielen 2, 3, 5 bis 13, 15, 17 und 18 konnte auch nach wochenlangem Stehen in allen 3 Versuchen keine Farbänderung beobachtet werden.

Die Produkte gemäß Beispielen 4, 14 und 16 begannen bereits nach 2 bis 3 Tagen zu vergilben, wobei mit steigender Zeitdauer die Farbvertiefung zunahm.

Tabelle

Beispiel	Ausgangsverb.	Mol (C ₂ H ₄ O)	Mol (C ₃ H ₆ O)	R ²	Trübpkt. (1% in 40% Bu.glyk.)	Oberfl. spannung (dyn cm ⁻¹)	Schaumverh. (IG Schlagmethode)		
							1 min	5 min	10 min
2	C ₉ -C ₁₁ -Oxoalk.	5	6	C ₂ H ₅	46.5	29.5	100	70	30
3	C ₉ -C ₁₁ -Oxoalk.	5	13	1-C ₄ H ₉	44.5	29.8	100	50	20
4	C ₁₂ -C ₁₅ -Oxoalk.	5	0	1-C ₄ H ₉	59.6 (in H ₂ O)	24.9	480	100	70
5	" " "	5	6	CH ₃	45.9	30.1	50	20	5
6	" " "	5	6	C ₂ H ₅	46.3	30.9	9	5	0
7	" " "	5	6	1-C ₄ H ₉	43.7	30.4	10	5	0
8	" " "	5	13	CH ₃	46.4	30.5	0	0	0
9	" " "	5	13	C ₂ H ₅	49.9	31.4	10	8	0

2252186

19

409820/11175

(Forts. Tab 11e)

- 10 -

O.Z. 29 486

Beispiel	Ausgangsverb.	Mol (C ₂ H ₄ O)	Mol (C ₃ H ₆ O)	R ²	Trübpkt. (1% in 40% Bu.glyk.)	Oberfl. spannung (dyn cm ⁻¹)	Schaumverh. IG Schlagmethode)		
							1 min	5 min	10 min
10	C ₁₂ -C ₁₅ -Oxoalk.	5	13	C ₃ H ₇	45.8	31.0	15	10	5
11	C ₁₂ -C ₁₅ -Oxoalk.	5	13	1-C ₄ H ₉	43.7	30.5	5	0	0
12	Alfol. 20+R	6	14	C ₂ H ₅	49.8	31.1	10	0	0
13	Alfol. 20+R	6	14	1-C ₄ H ₉	46.5	30.8	5	0	0
14	Octylphenol	10	0	C ₂ H ₅	50.2	30.5	600	300	200
15	Octylphenol	5	10	1-C ₄ H ₉	49.1	30.0	20	10	5
16	Nonylphenol	10	0	1-C ₄ H ₉	43.9	29.7	500	400	200
17	Nonylphenol	10	10	C ₂ H ₅	40.5	29.9	170	100	50
18	Nonylphenol	5	10	C ₂ H ₅	40.8	30.5	100	50	10

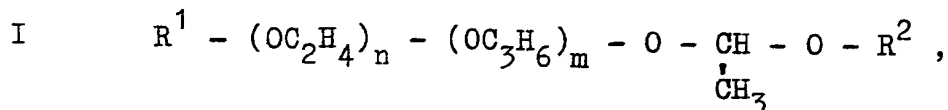
2252186

409820/1175

2252186

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen ein- oder zweikernigen Alkylarylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, R^2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls alkylsubstituierten Cyclohexylrest oder einen Rest der Formel $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n - \text{R}^1$, n eine ganze Zahl von 1 bis 30 und m eine ganze Zahl von 5 bis 50 mit der Maßgabe bedeuten, daß das Verhältnis von m zu n mindestens 1 : 1 ist.

2. Industriereinigungsmittel bzw. Waschmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Je

409820/1175